

DIALOG(R) File 347: JAPIO  
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

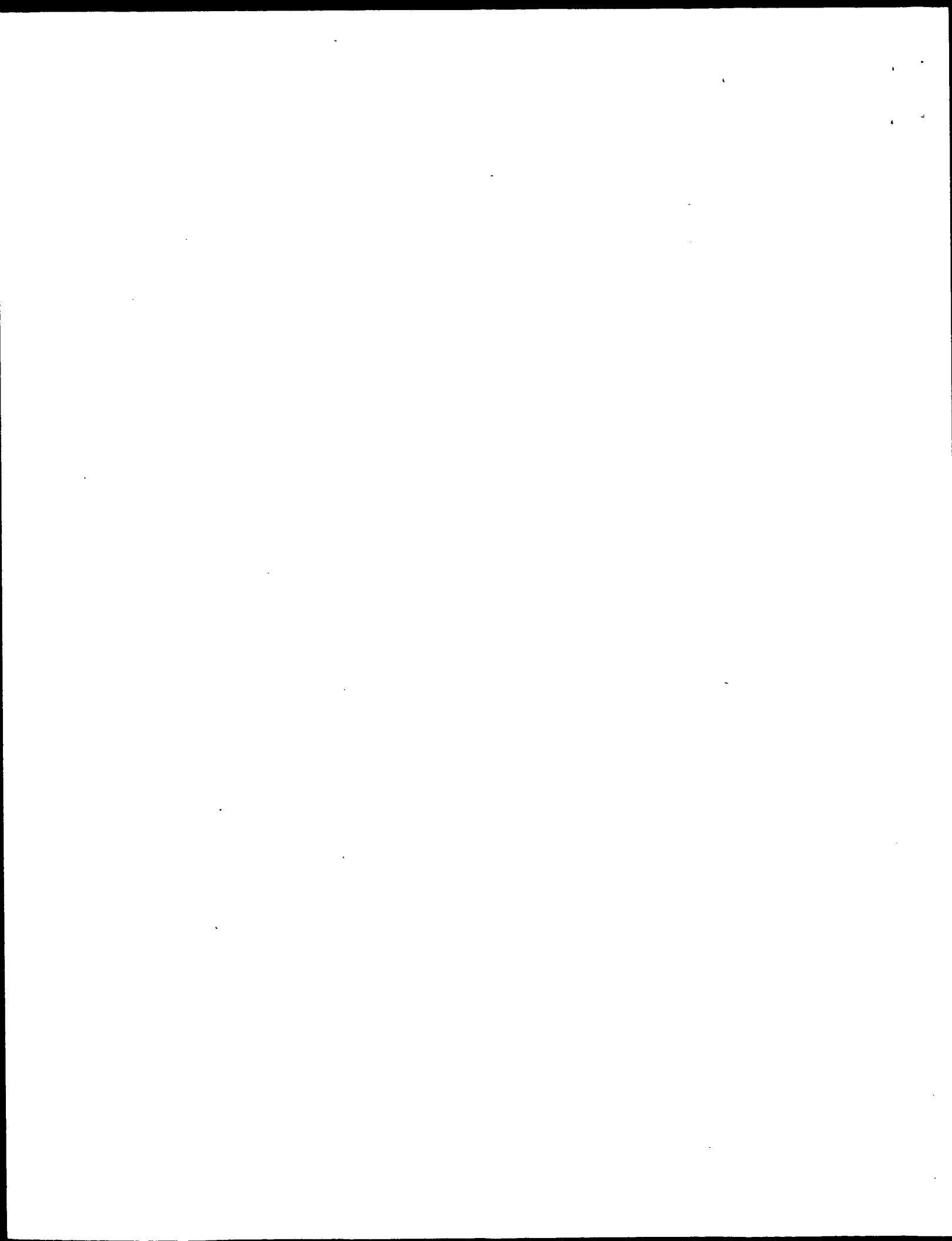
03037268  
LITHIUM SECONDARY BATTERY

PUB. NO.: 02-012768 JP 2012768 A]  
PUBLISHED: January 17, 1990 (19900117)  
INVENTOR(s): MORIGAKI KENICHI  
APPLICANT(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [000582] (A Japanese Company  
or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 63-163461 [JP 88163461]  
FILED: June 29, 1988 (19880629)  
INTL CLASS: [5] H01M-004/58; H01M-004/02  
JAPIO CLASS: 42.9 (ELECTRONICS -- Other)  
JOURNAL: Section: E, Section No. 907, Vol. 14, No. 154, Pg. 12, March  
23, 1990 (19900323)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To increase the energy density and obtain an excellent charge/discharge cycle characteristic by using a vanadium composite oxide with which 5-10 mole% of an oxide of the group VIII of the periodic table is mixed as a positive electrode active material.

CONSTITUTION: As a positive electrode active material, a composite oxide obtained by adding and mixing 5-10.mu.m of an oxide of the group VIII of the periodic table, for example, any of iron sesquioxide, tricobalt tetraoxide, or nickel oxide, with vanadium pentaoxide followed by heat treatment is used. A negative electrode is lithium or lithium alloy, and an electrolyte is obtained by dissolving a lithium salt such as lithium perchlorate, arsenic lithium hexafluoride, lithium trifluoromethane sulfonate in an aprotic organic solvent such as ethylene carbonate, propylene carbonate, 1,2-dimethoxyethane, and 2-methyltetrahydrofuran. Hence, the crystal structure fracturing of vanadium pentaoxide resulting from the insertion or elimination of lithium ion into the vanadium pentaoxide crystal lattice in the charge/discharge cycle is relieved, and the charge/discharge cycle characteristic is improved.



DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008174753 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1990-061754/199009

Lithium secondary battery - has lithium (alloy) as active material for  
negative electrode, and vanadium pentoxide as positive electrode material  
NoAbstract Dwg 1/2

Patent Assignee: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD (MATU )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2012768	A	19900117	JP 88163461	A	19880629	199009 B

Priority Applications (No Type Date): JP 88163461 A 19880629

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2012768	A		4		

Title Terms: LITHIUM; SECONDARY; BATTERY; LITHIUM; ALLOY; ACTIVE; MATERIAL;  
NEGATIVE; ELECTRODE; VANADIUM; PENTA; OXIDE; POSITIVE; ELECTRODE;  
MATERIAL; NOABSTRACT

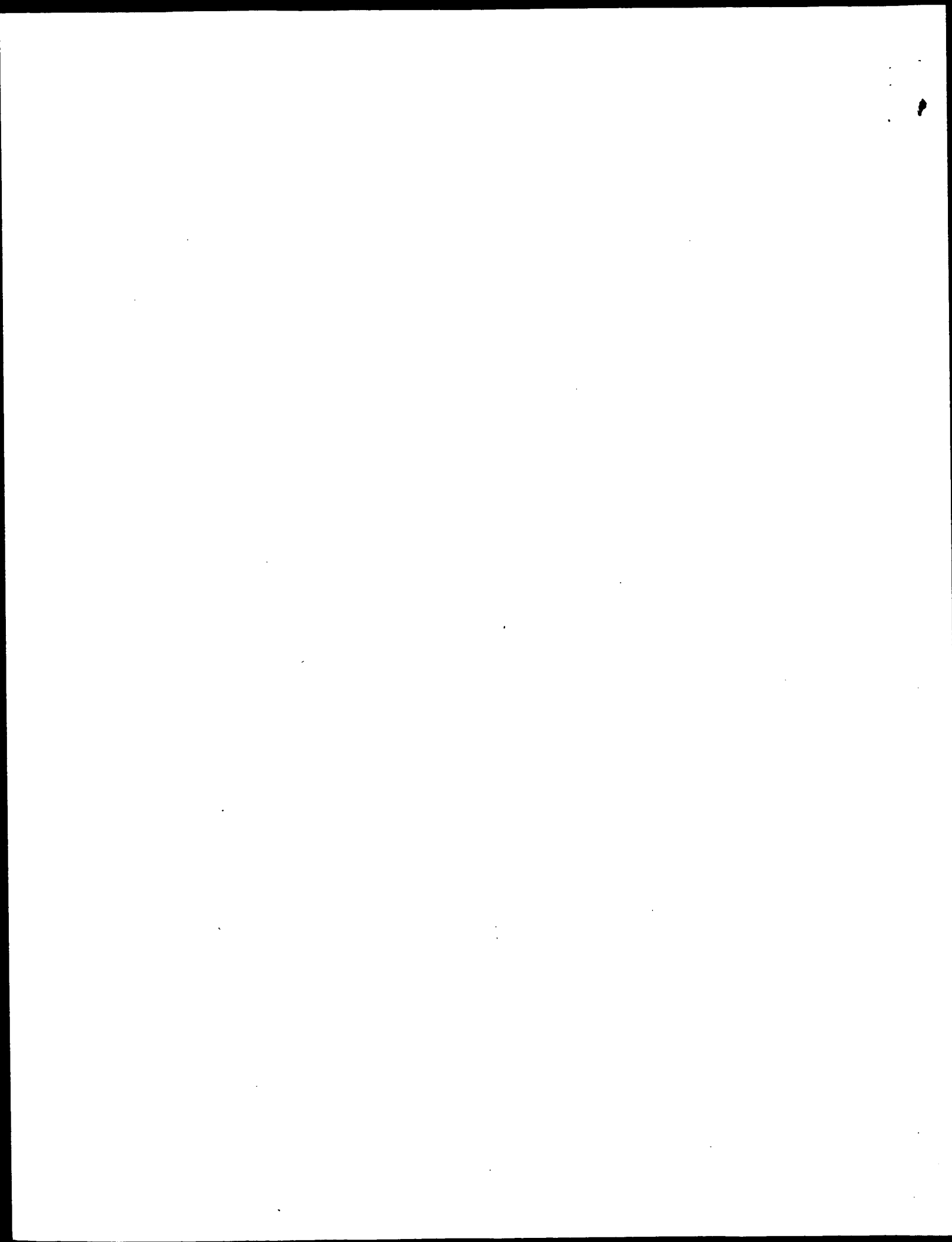
Derwent Class: L03; X16

International Patent Class (Additional): H01M-004/58

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E01B5

Manual Codes (EPI/S-X): X16-B01X; X16-E01



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-12768

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 M 4/58  
4/02

識別記号

庁内整理番号

C

7239-5H  
8939-5H

⑬ 公開 平成2年(1990)1月17日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 リチウム二次電池

⑯ 特 願 昭63-163461

⑰ 出 願 昭63(1988)6月29日

⑱ 発 明 者 森 垣 健 一  
⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社  
⑳ 代 理 人 弁理士 森本 義弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
大阪府門真市大字門真1006番地

明 細 書

1. 発明の名称

リチウム二次電池

2. 特許請求の範囲

1. リチウムまたはリチウム合金を活性物質とする負極と、非水電解液とを備え、五酸化バナジウムに周期表第Ⅴ族の酸化物を5~10mol%添加した複合酸化物を正極活性物質としたリチウム二次電池。

2. 第Ⅴ族酸化物が、三산화鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、四三酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )のうちから選ばれたものである請求項1に記載のリチウム二次電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はリチウムまたはリチウム合金を負極活性物質とするリチウム二次電池に関するものである。  
従来の技術

非水電解液系二次電池の正極活性物質としては、すでに種々の硫化物、酸化物などが提案されてい

る(たとえば、J. of Power Sources, 第9巻、307~320頁(1983))。また、電池特性の向上のために五酸化バナジウムを正極活性物質とすることは、Electrochem. Soc. Meeting (Toronto, May 11-16, 1975 No. 27) で提案されている。その後、二次電池用正極活性物質としても、種々の検討、提案がなされており、たとえば、非晶質化(特開昭61-200667号公報)、複合酸化物(特開昭61-281462号公報)、ナトリウムブロンズ(特開昭62-195854号公報)などがある。

発明が解決しようとする課題

上記従来の五酸化バナジウムを正極活性物質として使用した二次電池においては、電池特性上必ずしも十分ではなかった。特に、バナジウム系酸化物を正極活性物質とした電池においては、充放電サイクルの進行に伴う反応の非可逆化、すなわち容量の劣化が大きいという課題を有していた。これは、充放電によるバナジウム酸化物の構造破壊、あるいは電解液の酸化分解によるものとされている。

本発明は上記従来の課題を解決するもので、サイクル特性の優れた、小型軽量でエネルギー密度の大きなリチウム二次電池を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

この課題を解決するために本発明のリチウム二次電池は、正極活物質として、五酸化バナジウムに周期表第Ⅷ族の酸化物、たとえば三산화鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、四三酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )のいずれかを5~10モル%添加混合し、加熱処理した複合酸化物を用いることを特徴とし、負極はリチウムまたはリチウム合金であり、また電解液は炭酸エチレン(EC)、炭酸プロピレン(PC)、1,2,ジメトキシエタン(DME)、2メチルテトラヒドロフラン(MeTHF)などの非プロトン性有機溶媒に、過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )、6フッ化砒酸リチウム( $\text{LiAsF}_6$ )、リチウムトリフルオロメタンスルフォネイト( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )などのリチウム塩を溶解させたものである。

25重量%、フッ素樹脂系結着剤5重量%から成る正極合剤、7はチタン製正極集電体、8はステンレス製ケースである。電解液は炭酸プロピレン(PC)と1,2,ジメトキシエタン(DME)の体積比1:1の混合溶媒に6フッ化砒酸リチウム( $\text{LiAsF}_6$ )を1mol/l溶解させたものを使用している。正極活物質は、メタバナジン酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )の熱分解により得られた五酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )に、所定量の三산화鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )を添加混合し、ボールミルなどで十分に混合した後、700℃で8~24時間焼成を行なった。この複合酸化物の粉末X線回折の結果から $\text{FeVO}_4$ 、 $\text{Fe}_{0.87}\text{V}_{1.13}\text{O}_4$ などの回折ピークは認められなかった。なお、三산화鉄の代わりに四三酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )を添加した場合にも同様の結果であった。

第2図に、この電池を、1mA定電流で20V~3.0Vの電圧範囲の充放電サイクルを行なった際の、充放電サイクルによる放電容量の変動を示している。AとBは本発明の一実施例である $\text{V}_2\text{O}_5$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$

#### 作用

上記構成によると、正極活物質を、五酸化バナジウムに少量の第Ⅷ族酸化物、たとえば三산화鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、四三酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )のいずれかを添加した複合酸化物とすることにより、充放電サイクル時の五酸化バナジウム結晶格子内へのリチウムイオン( $\text{Li}^+$ )の挿入、脱離に起因する五酸化バナジウムの結晶構造破壊が緩和され、充放電サイクル特性が改善される。

#### 実施例

以下、本発明の一実施例について、図面を参照しながら説明する。

第1図は本発明に係るリチウム二次電池、特にその正極活物質を評価するために用いた直径20mm、総高1.6mmの電池の半断面図である。1はリチウム負極、2はステンレス製負極集電体、3はステンレス製封口板、4はポリプロピレン製ガスケット、5は微細孔をもつポリプロピレン製セパレータ、6は正極活物質70重量%、カーボンブラック

$\text{O}_2$ の複合酸化物を正極活物質とした電池の特性である。Aは $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5モル%、Bは $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を10モル%混合したものである。Cは比較例の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を15モル%混合したものであり、Dは従来例の五酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )である。

Aの5モル% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を混合した場合には、放電特性は従来例Dの $\text{V}_2\text{O}_5$ とほぼ同一であるが、80サイクル後の放電容量は初期容量の約86%と低減比率が小さくなる。Bの10モル% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を混合した場合も、放電容量はやや小さくなるが、同様の挙動を示し、80サイクル後の放電容量は初期の80%以上得られる。一方、Dの従来例の場合には、放電初期容量は大きい、サイクル劣化が大きい、80サイクル後の放電容量は初期の約55%に低下している。また、Cの比較例の15モル% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を混合した場合には、初期放電容量が小さくなり、サイクル特性の改善も見られず、80サイクル後の容量は初期の約55%となっている。

また、四三酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )を添加した場合も、図示していないが、

ほぼ同様の結果が得られた。

以上の結果より、五酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) に周期表第Ⅷ族の酸化物 ( $Fe_2O_3$ ,  $Co_2O_3$ ,  $NiO$  など) を少量 (5 ~ 10 モル%) 添加した複合酸化物を正極活物質とすることにより、放電容量が大きく、充放電サイクル特性を著しく改良することが分った。また、X線回折の結果から、これらの複合酸化物は明確な結晶構造となっていないものと考えられる。充放電サイクル特性の改善は、第Ⅷ族の酸化物が五酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) の結晶格子内に不規則に挿入されることにより、 $V_2O_5$  結晶格子の歪みなどが発生し、充電時のリチウムイオン ( $Li^+$ ) の結晶格子内への挿入および脱離がより容易に起り得るようになったためと考えられる。

#### 発明の効果

以上のように本発明の構成によれば、正極活物質として周期表第Ⅷ族の酸化物を5 ~ 10 モル% 混合したバナジウム複合酸化物を用いることにより、エネルギー密度が大きくかつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することができ

る。

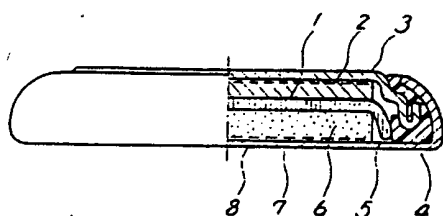
#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の半断面図、第2図は各リチウム二次電池の放電容量と充放電サイクルとの関係を示すグラフ図である。

1…リチウム負極、5…セパレータ、6…正極合剤

代理人 森本 義 弘

第1図



1…リチウム負極

5…セパレータ

6…正極合剤

第2図

